

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑩ DE 197 00 063 A 1

⑳ Aktenzeichen: 197 00 063.0
㉑ Anmeldetag: 3. 1. 97
㉒ Offenlegungstag: 17. 7. 97

㉓ Int. Cl.⁶:
C 08 F 230/08
C 08 F 216/12
C 09 J 129/10
C 09 J 143/04
C 09 J 183/06
C 09 J 7/02
B 32 B 7/12
G 09 F 3/10
// C 07 F 7/18

DE 197 00 063 A 1

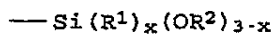
㉔ Innere Priorität:
12.01.96 DE 196008565

㉕ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉖ Erfinder:
Kröner, Hubertus, Dr., 67435 Neustadt, DE; Gerst,
Matthias, Dr., 67434 Neustadt, DE; Friedrich, Holger,
Dr., 67240 Bobenheim-Roxheim, DE; Barwich,
Jürgen, Dr., 67434 Neustadt, DE; Heider, Marc, Dr.,
67433 Neustadt, DE

㉗ Klebstoffe auf Basis von Vinylethercopolymerisaten

㉘ Verwendung von Copolymerisaten, aufgebaut aus
a) 70 bis 100 Gew.-% Vinylethern und
b) 0 bis 30 Gew.-% anderen, mit den Vinylethern copolyme-
risierbaren Monomeren,
wobei das Copolymerisat hydrolysierbare Siliciumgruppen
der Formel



enthält, worin
R¹ und R² unabhängig voneinander für einen C₁-C₂₀-Alkyl-
rest, einen C₆-C₃₀-Aryl-, -Alkaryl- oder Aralkylrest stehen und
x, 0, 1 oder 2 bedeuten kann, als Klebstoffe.

DE 197 00 063 A 1

Beschreibung

Die Verwendung von Polyvinylethercopolymerisaten als Klebstoffe ist generell bekannt, z. B. aus EP-A 617 102 (OZ43930). Bei der Verwendung als Klebstoff ist generell eine hohe Adhäsion zu den zu verklebenden Substraten und eine hohe Kohäsion in der Klebstoffschicht gewünscht. Die Adhäsion und Kohäsion ist bei Klebstoffen auf Basis von Polyvinylethern noch zu verbessern. Bei der Verwendung von Polyvinylethern als Klebstoff für Etiketten wird oft ein sogenanntes "Durchschlagen" festgestellt. Darunter versteht man eine Verfärbung bzw. Verfettung des Etikettenpapiers auf der nicht mit Klebstoff beschichteten Seite durch die rückseitig aufgetragene Klebstoffschicht. Auch dieses Durchschlagen wurde noch nicht ausreichend vermindert.

Polyvinylether, welche hydrolysierbare Siliciumgruppen enthalten, sind z. B. aus EP 492 710 für Elektrolyte bekannt. US-A 49 60 809 betrifft Copolymere, welche Vinylether mit hydrolysierbaren Siliciumgruppen enthalten und ihre Verwendung als Beschichtungsmittel.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren Klebstoffe auf Basis von Polyvinylethern, welche eine verbesserte Adhäsion und Kohäsion haben und z. B. bei der Verwendung als Klebstoff für Etiketten ein vermindertes Durchschlagen zeigen.

Demgemäß wurde die Verwendung von Copolymerisaten, aufgebaut aus

- a) 70 bis 100 Gew.-% Vinylethern und
- b) 0 bis 30 Gew.-% anderen, mit den Vinylethern copolymerisierbaren Monomeren,

wobei das Copolymerisat hydrolysierbare Siliciumgruppen der Formel



enthält, worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen C_1 — C_{20} -Alkylrest, einen C_5 — C_{30} -Aryl-, -Alkaryl- oder -Aralkylrest stehen und x, 0, 1 oder 2 bedeuten kann, als Klebstoffe gefunden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymerisate sind vorzugsweise aus 80 bis 100, besonders bevorzugt aus 90 bis 100 Gew.-% Vinylethern als Monomereinheiten aufgebaut.

Als Vinylether zu nennen sind insbesondere Vinylether von C_1 — C_{20} -Alkanolen bevorzugt C_1 — C_8 , besonders bevorzugt C_1 — C_4 -Alkanolen, z. B. Methylvinylether, Ethylvinylether, Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, iso-Butylvinylether und Dodecylvinylether.

Weitere Monomere b) sind vorzugsweise solche, die mit den Vinylethern kationisch polymerisierbar sind. In Betracht kommen z. B. parasubstituierte, elektronenreiche Styrole, z. B. p-Methoxystyrol, N-Vinylverbindungen, z. B. Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid, Alkylenoxide, z. B. Ethylenoxid, Propylenoxid, Tetrahydrofuran (ring-öffnende Polymerisation), cyclische Acetale, Cyclopentadien, Vinylchlorid, Acrylnitril.

Das Copolymerisat ist vorzugsweise zu 0 bis 20 und besonders bevorzugt zu 0 bis 10 Gew.-% aus den weiteren Monomeren b) aufgebaut.

Ganz besonders bevorzugt besteht das Copolymerisat im wesentlichen ausschließlich aus Vinylethern als Monomereinheiten.

Das Copolymerisat enthält hydrolysierbare Siliciumgruppen der Formel



in der R^1 , R^2 und X die eingangs genannte Bedeutung haben.

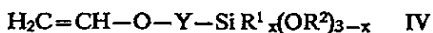
Bevorzugt ist $X=1$ und besonders bevorzugt ist $X=0$, so daß es sich um ein Trialkoxysilan handelt.

R^1 und R^2 stehen insbesondere für einen C_1 — C_{10} -Alkylrest oder einen C_5 — C_{10} -Aryl-, -Alkaryl- oder -Aralkylrest. Besonders bevorzugt stehen R^1 und R^2 für einen C_1 — C_4 -Alkylrest oder einen Phenylrest.

Der Gehalt der hydrolysierbaren Siliciumgruppen im Copolymerisat wird im folgenden durch die Gewichtsmenge des im Copolymerisat enthaltenen Silicium definiert und entspricht vorzugsweise einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 4,0 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% Silicium, bezogen auf das Copolymerisat.

Die hydrolysierbaren Siliciumgruppen können z. B. durch Copolymerisation von Monomeren, insbesondere Vinylethern, welche die hydrolysierbaren Siliciumgruppen enthalten, in das Polymer eingeführt werden.

In Betracht kommen z. B. Vinylether der Formel IV



in der R^1 , R^2 und x die vorstehende Bedeutung haben und Y für ein organisches Brückenglied mit 1 bis 30 C-Atomen und mit z. B. Sauerstoff, Halogenen oder Stickstoff als Heteroatomen steht.

Bevorzugte Vinylether mit hydrolysierbaren Siliciumgruppen sind solche der Formel III



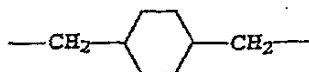
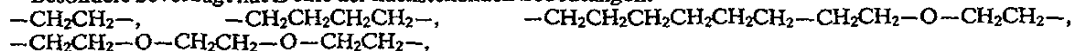
worin R^1 , R^2 und x die obengenannte Bedeutung haben und Z für einen Halogenkohlenwasserstoffrest, vorzugsweise einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, welcher gegebenenfalls noch Sauerstoffatome enthalten kann, steht.

Bevorzugte Verbindungen der Formel III sind solche, in denen R^1 für einen Methyl- oder einen Phenylrest und

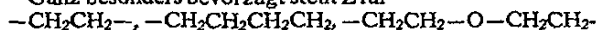
R² für einen Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder iso-Propylrest steht.

Z steht bevorzugt für eine C₁—C₂₀—, insbesondere für eine C₁—C₁₀-Alkylengruppe, welche noch 1 bis 3 Ethergruppen (—O—) enthalten kann oder für eine Cycloalkylengruppe, insbesondere eine Cyclohexylengruppe.

Besonders bevorzugt hat Z eine der nachstehenden Bedeutungen:

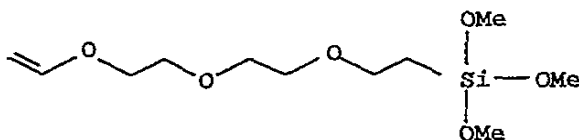


Ganz besonders bevorzugt steht Z für

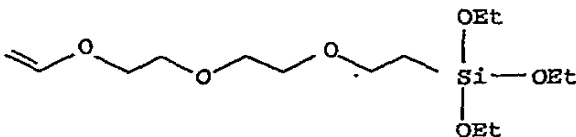


Als Beispiele für Vinylether der Formel III seien genannt:

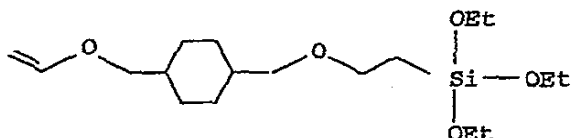
Triethoxy[2-(4-vinyloxybutoxy)ethyl]silan, Trimethoxy[2-(4-vinyloxybutoxy)ethyl]silan,
Triethoxy[2-(6-vinyloxyhexyloxy)ethyl]silan, Trimethoxy[2-(6-vinyloxyhexyloxy)ethyl]silan,
Triethoxy[2-(2-vinyloxyethoxy)ethyl]silan, Trimethoxy[2-(2-vinyloxyethoxy)ethyl]silan,
Diethylenglycol-2-(trimethoxysilyl)ethylvinylether,



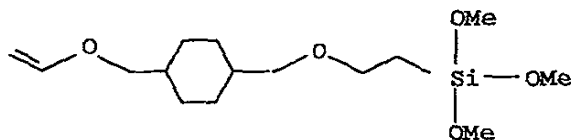
Diethylenglycol-2-(triethoxysilyl)ethylvinylether,



Triethoxy[2-(4-vinyloxymethyl-cyclohexanymethoxy)ethyl]silan,



Trimethoxy[2-(4-vinyloxymethyl-cyclohexanymethoxy)ethyl]silan,



aber auch

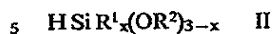
Triethoxy(3-vinyloxypropyl)silan, Trimethoxy(3-vinyloxypropyl)silan, (Herstellung gemäß DE 21 59 723)
oder Verbindungen wie Triethoxy[3-(4-vinyloxybutoxy)propyl]silan, Trimethoxy[3-(4-vinyloxybutoxy)propyl]si-
lan, Triethoxy[3-(2-vinyloxyethoxy)propyl]silan, Trimethoxy[3-(2-vinyloxyethoxy)propyl]silan

oder ähnliche Verbindungen mit z. B. Methoxydimethylsilyl-, Diethoxymehtylsilyl- und ähnlichen Substituenten.
Die Vinylether mit hydrolysierbaren Siliciumgruppen und Verfahren zu ihrer Herstellung sind als solche z. B.
aus EP-A 625 534, DE 21 20 711 und DE-A 19546252 (OZ. 46442) bekannt.

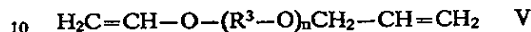
Bevorzugte Copolymerisate sind solche, die hydrolysierbare Siliciumgruppen der Formel I durch Vinylether

der Formel IV und insbesondere III als Comonomere enthalten.

Eine andere Möglichkeit hydrolysierbare Siliciumgruppen in das Copolymerisat einzuführen sind polymer-analoge Umsetzungen. So können sich z. B. hydrolysierbare Siliciumgruppen der Formel II



leicht an im Copolymerisat vorhandene Allylgruppen addieren, wie es in EP-A 492 710 beschrieben ist. Demnach wird ein Vinylether mit einer Allylgruppe, z. B. ein Vinylether der Formel V



worin R^3 für eine C_1-C_4 -Alkylengruppe, insbesondere eine Ethylengruppe steht und n eine ganze Zahl von 0 bis 20, insbesondere 1 bis 10 ist, mit den übrigen Monomeren a) und gegebenenfalls b) copolymerisiert.

Die Allylgruppe verbleibt aufgrund ihrer im Vergleich zu Vinylgruppen verringerten Polymerisationsfähigkeit unverändert und steht für die obige Additionsreaktion zur Verfügung.

Die Additionsreaktion der hydrolysierbaren Siliciumverbindungen II an die Allylgruppe wird vorzugsweise bei 20 bis 150°C in Gegenwart von Hydroxysilylierungskatalysatoren z. B. Verbindungen des Platins oder Rhodiums, insbesondere Komplexverbindungen des Platins oder Rhodiums oder mit Hexachloroplatinsäure durchgeführt.

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w der erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisate beträgt vorzugsweise 1000 bis 500 000 und besonders 5000 bis 250 000 g/mol.

Das Molekulargewicht wird bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit einem Polystyrolstandard und Tetrahydrofuran als Elutionsmittel.

Die Polymerisation der Monomeren a) und gegebenenfalls b) kann z. B. in Lösung, Substanz oder Emulsion erfolgen. Geeignet ist die kationische oder radikalische Polymerisation.

Bevorzugt werden die Monomeren kationisch, insbesondere in Lösung oder Substanz, polymerisiert. Als Initiatoren für die kationische Polymerisation sind z. B. Lewisäuren wie Bortrifluorid-Dihydrat, Zinntrichlorid, Aluminiumtrichlorid, Bortrifluorid-Etherat oder Bortrifluorid-Methanol-Addukt geeignet. Die Wirkung der Initiatoren kann gegebenenfalls durch geeignete Katalysatoren, z. B. Oxalsäure gesteigert werden. Die Polymerisationstemperatur beträgt vorzugsweise 0 bis 100°C .

Bei der Polymerisation in Lösung sind z. B. Testbenzin, Toluol oder Ether als Lösungsmittel geeignet. Die Polymerisation kann aber auch lösemittelfrei d. h. durch Substanzpolymerisation erfolgen.

Die Polymerisation kann im Batch- oder im Zulaufverfahren erfolgen.

Die Copolymerisate eignen sich als Klebstoffe, insbesondere als Kaschierklebstoffe z. B. für die Verbundfolienkaschierung oder als Haftklebstoffe, z. B. für Etiketten. Sie zeigen gute klebetechnische Eigenschaften z. B. eine gute Adhäsion und Kohäsion. Insbesondere ist bei den Copolymerisaten kaum Durchschlagen bei der Beschichtung von Papier, z. B. von Etiketten, zu beobachten.

Unter Durchschlagen versteht man eine Verfärbung oder sonstige optische Beeinträchtigung der nicht beschichteten Seite eines Papiers durch eine Beschichtung auf der Rückseite.

Bei der Verwendung als Klebstoff können die Copolymerisate weitere Zusatzstoffe, z. B. Verdicker oder Verlaufsmittel enthalten.

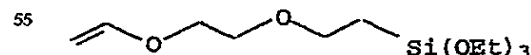
Die Copolymerisate bzw. die Klebstoffe werden auf das zu verklebende Substrat aufgetragen und Lösemittel, soweit vorhanden, durch Trocknung entfernt. Danach kann das beschichtete Substrat mit einem 2. Substrat, z. B. mit einer Folie im Falle der Verbundfolienkaschierung, verklebt werden.

Beispiele

Herstellung von Copolymerisaten

Copolymerisat 1

Das Copolymerisat 1 besteht aus 99 mol % iso-Butylvinylether (IBVE) und 1 mol % Triethoxy[2-(2-vinyl-oxy-ethyl)silan (TEOS-4)] der Formel.



Vorlage: In der mit N_2 gespülten Apparatur wurden 308 g Testbenzin und 30 Gew.-% des Zulaufs 1 vorgelegt.

Zulauf 1: 300 g IBVE und 8,3 g TEOS-4

Zulauf 2: Initiatorlösung, enthaltend $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (Bortrifluoridetherat), 1 gew.-%ig in Dibutylether).

Die Initiatorlösung wurde direkt vor dem Polymerisationsbeginn in eine Bürette überführt. Nach Erreichen der Temperaturkonstanz des Reaktionsansatzes, hier bei -27°C , wurde der Initiator in fünf Portionen á 0,8 ml in 3-min-Abständen zugegeben (100 ppm). Die erfolgreiche Initiierung der Reaktion konnte an der exothermen Reaktion, d. h. an einem Temperaturanstieg von $-5-10^\circ\text{C}$, erkannt werden. (Tritt dieser Temperaturanstieg nicht auf, müßten bis zur exothermen Reaktion mehr als fünf Initiatorportionen zugegeben werden). Nach erfolgter Startreaktion wartete man noch 3 min, bevor die Zulaufe 1 und 2 zeitgleich gestartet wurden. Insgesamt

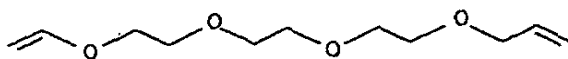
samt wurden zur weiteren Polymerisation alle 10 min ca. 0,65 ml Initiatorlösung getropft. Die Zulaufzeit belief sich auf zwei Stunden, so daß man insgesamt ca. 8 ml der Initiatorlösung zugab. Mit dem Ende des Zulaufs 1 wurde auch die letzte Portion der Initiatorlösung zugegeben und eine Stunde nachpolymerisiert. Schließlich wurde die Reaktion mit 2 ml Methanol abgebrochen. Die Polymerlösung füllte man luftdicht ab, um anschließend den Feststoffgehalt sowie das Molekulargewicht und die Schälfestigkeit als Verbundfolienkaschierkleber zu bestimmen. 5

Copolymerisate 2 bis 12 und 15 (zum Vergleich)

Die Herstellung entsprach der von Copolymerisat 1. 10
Bei Copolymerisaten, welche in Substanz hergestellt wurden, enthielt die Vorlage kein Lösemittel.

Copolymerisate 13 und 14

Die Durchführung entsprach derjenigen von Copolymerisat 1. 15
Als Comonomer wurde jedoch kein Vinylether mit einer hydrolysierbaren Siliciumgruppe verwendet, sondern ein Alkylvinylether der Formel



Die ¹H und ¹³C NMR-Spektren zeigten, daß die Allylreste bei der Copolymerisation erhalten geblieben waren.

Die nicht copolymerisierte Allylgruppe wurde anschließend mit einer Silan der Formel II umgesetzt, umso eine hydrolysierbare Siliciumgruppe in das Copolymerisat einzuführen. 25

Dazu wurde 332 g Isobutylvinylether-Triethylenglycolallylvinylether-Copolymer (95 mol% Isobutylvinylether und 5 mol% Triethylenglycolallylvinylether) in einem Kolben, welcher mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter ausgerüstet war, vorgelegt und 29,6 g Triethoxysilan (ca. 1,25 Molequivalent) zugefügt. Zu dieser Mischung wurden 0,5 ml einer Lösung von Platindivinyltetramethyldisiloxankomplex in Xyol (ca. 3% Pt) hinzugefügt und die Mischung 4 h bei 100°C erwärmt. 30

Das Gemisch wurde IR-spektroskopisch untersucht. Die SiH-Bande von Triethoxysilan (2193 cm⁻¹) war in dem theoretisch zu erwartenden Maß kleiner geworden, so daß auf eine vollständige Umsetzung geschlossen werden konnte. Überschüssiges Triethoxysilan wurde dann im Vakuum abdestilliert, wonach im Produkt keine Bande bei 2193 cm⁻¹ mehr nachgewiesen werden konnte. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte die vollständige Umsetzung der Allyloxyreste. Anhand des ¹³C-NMR Spektrums konnte nachgewiesen werden, daß die Allyloxyreste vollständig in die Struktureinheiten —OCH₂CH₂CH₂Si(OEt)₃ umgewandelt worden waren. 35

Entsprechend wurde im Falle des Copolymerisats 14 (siehe Tabelle) verfahren.






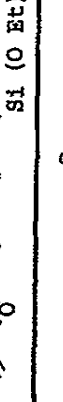


Die Zusammensetzung der Copolymerisate und die Molgewichte sind in Tabelle 1 angegeben. 40

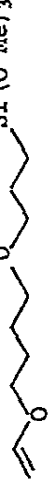
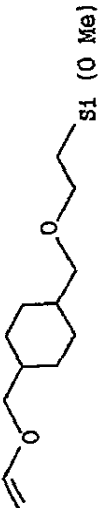




Anwendungstechnische Prüfungen

Die Polymerlösungen wurden auf 30% mit Ethylacetat verdünnt. Auf einem Streichtisch wurde bei Raumtemperatur mit einem Balkenraker ca. 15—18 g/m² Polymerlösung auf eine PP-Folie gestrichen und mit einem Heißluftgebläse getrocknet. Nach 1 min (Sofort-Schälwert) bzw. nach 3 Stunden (3 Stunden-Schälwert) Trocknungszeit wurde der Film mit einer PE-Folie unter Zuhilfenahme einer Rollenpresse (70°C, 6,5 bar, 5 m/min) zukaschiert. Nach der Lagerung von 7 Tagen bestimmte man die Schälfestigkeit in (N/15 mm). 45

Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt

Tabelle 1

Copoly- merisat Nr.	Monomere mol%	Formel Comonomer	Herstellung*	M _n	M _w	Schälfestigkeit (N/15 mm)
1	99 % IBVE 1 % Comonomer		Testbenzin 50 gew.-%ig	17800	112000	7,2
2	99 % IBVE 1 % Comonomer		Testbenzin 50 gew.-%ig	15000	85400	sofort 3 h
3	99 % IBVE 1 % Comonomer		Testbenzin 50 gew.-%ig	15700	111500	7,1
4	99 % IBVE 1 % Comonomer		Testbenzin 50 gew.-%ig	17300	139000	5,1
5	98 % IBVE 2 % Comonomer		Testbenzin 50 gew.-%ig	56500	284700	5,2
6	98 % IBVE 2 % Comonomer		Testbenzin 50 gew.-%ig	12900	123800	4,6
7	98 % IBVE 2 % Comonomer		Testbenzin 50 gew.-%ig	12700	157900	4,5
8	99 % 1 % Comonomer		Testbenzin 50 gew.-%ig	8000	15800	5,2

Copoly- merisat Nr.	Monomere mol%	Formel Comonomer	Herstellung*	M _n	M _w	Schälfestigkeit (N/15 mm)
9	99 % 1 % Comonomer		Testbenzin 50 gew.-%ig	9100	97600	6,3
10	99 % IBVE 1 % Comonomer		Testbenzin 50 gew.-%ig	44000	171100	7,2
11	99 % VME 1 % Comonomer		Subst.	-	-	-
12	99 % VME 1 % Comonomer		Subst.	17800	112000	-
13	95 % IBVE 5 % Comonomer		Testbenzin 50 gew.-%ig	13100	70800	-
14	99 % IBVE 1 % Comonomer		Subst.	2000	18500	-
15	100 % IBVE	-	Testbenzin 50 gew.-%ig	15200	54500	2,9

* Polymerisation in Lösung (Lösungsmittel, Gew.-%) oder in Substanz (Subst.)

Abkürzungen:

VME Vinylmethylether
O ET Ethoxy
O Me Methoxy

Durchschlagverhalten

Bei Copolymerisat 8 und zum Vergleich bei Copolymerisat 13 wurde das Durchschlagverhalten geprüft.

Dazu wurden 20 g/m² der erhaltenen Lösungen bzw. Dispersionen der Copolymerisate auf Silikonpapier aufgetragen und nach einer Trocknungszeit von 3 Minuten bei 90°C der Kleberfilm auf Etikettenpapier der Firma Herma transferiert. Das alte Silikonpapier wird durch ein neues ersetzt und die Beschichtung anschließend mit einem Druck von 7 bar kalandriert. Aus der Beschichtung werden Proben in einer Größe von 40 × 80 mm geschnitten und gelagert. Nach einem Tag Lagerung in Normklima (20°C, 1 bar) wurde das Durchschlagverhalten optisch beurteilt (Noten 1—4, 1: kein Durchschlagen, d. h. keine Verfärbung der unbeschichteten Papierseite 4: starkes Durchschlagen):

	Copolymerisat	Note
10	8	3
	15	4

Patentansprüche

1. Verwendung von Copolymerisaten, aufgebaut aus
 a) 70 bis 100 Gew.-% Vinylethern und
 b) 0 bis 30 Gew.-% anderen, mit den Vinylethern copolymerisierbaren Monomeren,
 wobei das Copolymerisat hydrolysierbare Siliciumgruppen der Formel



enthält, worin

R¹ und R² unabhängig voneinander für einen C₁—C₂₀-Alkylrest, einen C₅—C₃₀-Aryl-, -Alkaryl- oder Aralkylrest stehen und x, 0,1 oder 2 bedeuten kann, als Klebstoffe.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei der Gehalt an hydrolysierbaren Siliciumgruppen einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-% Silicium, bezogen auf das Copolymerisat entspricht.

3. Verwendung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die hydrolysierbaren Siliciumgruppen im Copolymerisat durch Copolymerisation mit hydrolysierbaren Siliciumgruppen enthaltenden Vinylethern erhalten werden.

4. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die hydrolysierbaren Siliciumgruppen im Copolymerisat durch Copolymerisation mit Allylvinylethern und anschließende Addition von Silanen der Formel



an die Allylgruppe erhalten werden.

5. Verwendung von Copolymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Klebstoff für Etiketten.

6. Verwendung von Copolymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Kaschierklebstoff.

7. Klebstoffe, enthaltend ein Copolymerisat, aufgebaut aus

a) 70 bis 100 Gew.-% Vinylethern und

b) 0 bis 30 Gew.-% anderen, mit den Vinylethern copolymerisierbaren Monomeren,

wobei das Copolymerisat hydrolysierbare Siliciumgruppen der Formel



enthält, worin

R¹ und R² unabhängig voneinander für einen C₁—C₂₀-Alkylrest, einen C₅—C₃₀-Aryl-, -Alkaryl- oder Aralkylrest stehen und x, 0,1 oder 2 bedeuten kann.

8. Copolymerisat, aufgebaut aus

a) 70 bis 100 Gew.-% Vinylethern und

b) 0 bis 30 Gew.-% anderen, mit den Vinylethern copolymerisierbaren Monomeren,

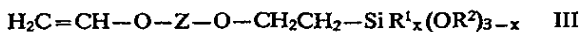
wobei das Copolymerisat hydrolysierbare Siliciumgruppen der Formel



enthält, worin

R¹ und R² unabhängig voneinander für einen C₁—C₂₀-Alkylrest, einen C₅—C₃₀-Aryl-, -Alkaryl- oder Aralkylrest stehen und x, 0,1 oder 2 bedeuten kann,

und die hydrolysierbaren Gruppen der Formel I durch Copolymerisation mit Vinylethern der Formel



worin R¹, R² und X die oben genannte Bedeutung haben und Z für einen Halogenkohlenwasserstoffrest oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, welche gegebenenfalls nach Sauerstoffatome enthalten können, steht, im Copolymerisat enthalten sind.